

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-298057

(43) 公開日 平成9年(1997)11月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02		H 0 1 M	4/02 D
	4/04			4/04 A
	4/58			4/58
	10/40			10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-109097

(22) 出願日 平成8年(1996)4月30日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 森脇 和郎

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 伊藤 桂一

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

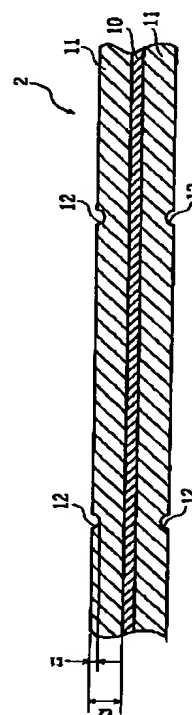
(74) 代理人 弁理士 大前 要

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池

(57) 【要約】

【課題】 負極の電解液浸透方向における中央部分にも十分に電解液を含浸させることにより、電池の高容量化とサイクル特性の向上とを図り得るリチウムイオン電池を提供することを目的としている。

【解決手段】 リチウムイオンを吸蔵、放出可能な炭素材料から成る負極活物質層11・11が箔状の芯体10の両面に設けられた負極2と、リチウム含有複合酸化物から成る正極1と、前記負極と正極との間に配置されたセパレータ3と、有機非水電解液を備えたリチウムイオン電池において、前記負極活物質層11・11の表面には、前記有機非水電解液の浸透方向に電解液案内溝12…が形成されていることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを吸蔵、放出可能な炭素材料から成る負極活物質層が箔状の芯体の両面に設けられた負極と、リチウム含有複合酸化物から成る正極と、前記負極と正極との間に配置されたセパレータと、有機非水電解液とを備えたリチウムイオン電池において、前記負極活物質層の表面には、前記有機非水電解液の浸透方向に電解液案内溝が形成されていることを特徴とするリチウムイオン電池。

【請求項2】 前記炭素材料として、黒鉛を用いることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン電池。

【請求項3】 前記電解液案内溝は、前記負極活物質層の表面における前記有機非水電解液の浸透方向の一端から他端にかけて形成されていることを特徴とする請求項1又は請求項2記載のリチウムイオン電池。

【請求項4】 前記電解液案内溝の本数は極板1cmにつき1～5本であり、電解液案内溝の深さは負極活物質層の厚みの1/8以上1/2以下であり、電解液案内溝の幅は0.1mm以上1mm以下であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載のリチウムイオン電池。

【請求項5】 前記電解液案内溝は、表面に突起が形成されたローラで前記活物質層を圧縮することにより形成されることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な炭素材料から成る負極活物質層が箔状の芯体の両面に設けられた負極と、リチウム含有複合酸化物から成る正極と、前記負極と正極との間に配置されたセパレータと、有機非水電解液とを備えたリチウムイオン電池に関し、特に上記負極活物質層には黒鉛が用いられているリチウムイオン電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、上記の構造を有するリチウムイオン電池は、高容量化が可能な電池として注目されている。ここで、かかる電池の負極作製時には、箔状の芯体の両面にスラリー状の負極活物質を塗布、乾燥した後、ローラにより負極活物質層を圧縮するような方法が用いられている。このように負極活物質層を圧縮すれば、箔状の芯体に炭素材料が固着されて炭素材料の脱落を防止しうると共に、より多くの活物質が電池内に装填されることになって、一層の高容量化が可能となる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の如く負極活物質層（特に、負極活物質に黒鉛を用いた負極活物質層）を圧縮すると、当該圧縮によって黒鉛結晶が箔状の芯体の表面に平行に配向するため、負極の表面が光沢を有する程に平滑になる。このため、当該負極を用いて電池を作製すると、負極とセパレータとが密着し

た状態となって、負極の電解液浸透方向における中央部分には電解液が含浸されないことが多発する。この結果、電池の容量が小さくなり、しかもサイクル特性に劣るという課題を有していた。

【0004】 本発明は上記従来の課題を考慮してなされたものであって、負極の電解液浸透方向における中央部分にも十分に電解液を含浸させることにより、電池の高容量化とサイクル特性の向上とを図り得るリチウムイオン電池を提供することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】 前述した目的を達成するために、本発明のうちで請求項1記載の発明は、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な炭素材料から成る負極活物質層が箔状の芯体の両面に設けられた負極と、リチウム含有複合酸化物から成る正極と、前記負極と正極との間に配置されたセパレータと、有機非水電解液とを備えたリチウムイオン電池において、前記負極活物質層の表面には、前記有機非水電解液の浸透方向に電解液案内溝が形成されていることを特徴とする。

【0006】 上記構成であれば、電解液案内溝が形成されている部分では、負極とセパレータとが密着した状態とならないので、負極の電解液浸透方向における中央部分にも電解液案内溝を介して電解液が含浸されることになる。したがって、負極の表面全体に電解液が浸透するので、電池の容量の低下やサイクル特性の低下といった不都合が生じるのを回避することができる。

【0007】 また請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明の構成のうち、炭素材料として黒鉛を用いることを特徴とする。炭素材料として黒鉛を用いれば、負極の表面が特に平滑になり易いので、上記作用、効果が一層発揮されることになる。

【0008】 また請求項3記載の発明は、請求項1又は請求項2記載の発明の構成において、負極活物質層の表面における有機非水電解液の浸透方向の一端から他端にかけて電解液案内溝が形成されていることを特徴とする。このような構成であれば、上記作用、効果が一層円滑に発揮されることになる。

【0009】 また請求項4記載の発明は、請求項1又は請求項2記載の発明の構成において、電解液案内溝の本数を極板1cmにつき1～5本に、電解液案内溝の深さを負極活物質層の厚みの1/8以上1/2以下に、電解液案内溝の幅を0.1mm以上1mm以下に、それぞれ規制したことを特徴とする。このように電解液案内溝の本数と電解液案内溝の深さと電解液案内溝の幅とを規制すれば、上記作用、効果が一層に発揮されることになる。これは、以下に示す理由によるものと考えられる。

【0010】 即ち、電解液案内溝の本数が極板1cmにつき1本未満、電解液案内溝の深さが負極活物質層の厚みの1/8未満或いは電解液案内溝の幅が0.1mm未満であれば、負極の表面積が余り増大しない（即ち、電

10

20

30

40

50

解液案内溝がその作用を十分に発揮し得ない)ので、本発明の効果を十分に発揮することができない。一方、電解液案内溝の本数が極板1cmにつき5本を超え、電解液案内溝の深さが負極活物質層の厚みの1/2を超え、又は電解液案内溝の幅が1mmを超えると、負極表面の凹凸が大きくなるため、極板反応が不均一となって、電池特性が低下するという理由によるものである。

【0011】また請求項5記載の発明は、請求項1記載の発明の構成において、表面に突起が形成されたローラで活物質層を圧縮することにより電解液案内溝を形成することを特徴とする。表面に電解液案内溝を形成する方法としては、カッター等で切り込みを形成するような方法も考えられるが、この方法では負極活物質を削ることになるので、負極容量が低下するという問題がある。これに対して、上記の如く表面に突起が形成されたローラで負極活物質層を圧縮する方法にて電解液案内溝を形成すれば、負極活物質を削ることにならないので、負極容量が低下するという問題が生じない。加えて、ローラの突起により電解液案内溝を形成すると、当該部分では極めて大きな圧力で押圧されることになるので、芯体内に炭素材料が埋め込まれるという効果(即ち、アンカー効果)が十分に発揮され、炭素材料が負極から脱落するのを一層抑制できる効果もある。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を、図1～図4に基づいて、以下に説明する。図1は本発明のリチウムイオン電池を模式的に示す断面図であり、図1の本発明電池は、 LiCoO_2 から成る正極1、黒鉛を主体とする負極2、これら両電極を離間するセパレータ3、正極リード4、負極リード5、正極外部端子6、負極缶7などからなる。正極1及び負極2は、セパレータ3を介して渦巻き状に巻き取られた状態で、負極缶7内に収容されており、次いで、負極缶7内に電解液が注液されており、正極1は正極リード4を介して正極外部端子6に、また負極2は負極リード5を介して負極缶7に接続され、電池内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。尚、上記電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒に、溶質としての LiPF_6 を1モル/リットルの割合で溶解したものをを用いた。

【0013】ここで、上記負極2の構造を、図2～図4に基づいて説明する。図2は巻回前の負極を示す正面図、図3は図2のA部を拡大した拡大正面図、図4は図3のB-B線矢視断面図である。図4に示すように、銅箔から成る芯体10の両面には黒鉛から成る負極活物質層11・11が形成されており、これら負極活物質層11・11の外面には、1cmにつき1～5本となるような間隔で電解液案内溝12…が形成されている。上記電解液案内溝12…の深さ t_1 は負極活物質層11の厚み t_2 の1/8以上1/2以下となるように構成され、ま

た、図3に示すように、電解液案内溝の幅 t_3 は0.1mm以上1mm以下となるように構成されている。尚、図2に示すように、負極2の一端には、負極リード5が固定されている。

【0014】このような負極2は、銅箔から成る芯体10の両面にスラリー状の負極活物質を塗布、乾燥して負極活物質層を作製した後、表面に突起が形成されたローラで上記負極活物質層を圧縮することにより作製される。

10 【0015】ここで、上記実施の態様では、電解液案内溝12…は、電解液浸透方向における一端から他端にかけて形成されているが、このような構造に限定するものではなく、図5に示すように、電解液の浸透し難い極板中央部にのみ電解液案内溝12…を形成するような構造であっても良い。また、本発明は円筒型電池に限定されるものではなく、ボタン型電池等如何なる形状のリチウムイオン電池にも適用しうことは勿論である。

【0016】

【実施例】本発明の一実施例を、図6～図10に基づいて、以下に説明する。尚、第1実施例では極板1cmあたりの電解液案内溝の最適本数を、第2実施例では電解液案内溝の幅の最適値を、第3実施例では電解液案内溝の深さの最適値を各々調べた。

【0017】(第1実施例)

30 (実施例1) 電解液案内溝の本数を極板1cmあたり0.1本とし、負極活物質層の厚さ t_2 に対する電解液案内溝の深さ t_1 の割合を1/2とし、電解液案内溝の幅 t_3 を0.1mmとした他は、前記発明の実施の態様と同様の電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下本発明電池A1と称する。

【0018】(実施例2～5) 電解液案内溝の本数を極板1cmあたり、各0.8本、1本、3本、5本とする他は、上記実施例1と同様の電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下各々本発明電池A2～A5と称する。

40 【0019】(比較例) 図6及び図7に示すように、電解液案内溝を形成しない他は、上記実施例1と同様の電池を作製した。尚、図6及び図7では、同一の部材については図2及び図4と同一の番号を付している。このようにして作製した電池を、以下比較電池Xと称する。

【0020】(実験1) 上記本発明電池A1～A5において、比較電池Xの初期容量に対する容量比、及び、比較電池Xの芯体と負極活物質層との密着度に対する密着度比を調べたので、それらの結果を下記表1に示す。尚、表1においては比較電池Xの初期容量を100とし、また比較電池Xの芯体と負極活物質層との密着度を100として表している。

【0021】

【表1】

電池の 種類	電解液案内溝			容量比	密着度比
	本数 (本/cm)	深さ比 (t_1/t_2)	幅 t_2 (mm)		
A 1	0. 1	1 / 2	0. 1	1 0 0	1 0 0
A 2	0. 8	"	"	1 0 1	1 0 0
A 3	1	"	"	1 0 4	1 0 5
A 4	3	"	"	1 0 9	1 1 2
A 5	5	"	"	1 0 1	1 1 0

【0022】上記表1から明らかなように、本発明電池A1～A5では比較電池Xと比べて、容量比及び密着度比が同等かそれ以上であることが認められ、特に電解液案内溝の本数が極板1cmあたり1本～5本の本発明電池A3～A5では容量比及び密着度比が非常に高くなっていることが認められる。したがって、容量比及び密着度比の点からは、電解液案内溝の本数は極板1cmあたり1本～5本であることが望ましい。

【0023】(実験2) 上記本発明電池A1～A5及び比較電池Xにおけるサイクル特性を調べたので、その結果を図8に示す。尚、実験条件は、電流1Cで電池電圧が4.10Vに達するまで充電した後、4.10Vの定電圧充電で満充電とし、更に電流1Cで放電終止電圧3Vまで放電するという条件である。

【0024】図8から明らかなように、本発明電池A1～A5は比較電池Xに比べてサイクル特性が向上していることが認められ、特に、本発明電池A3～A5はサイクル特性が極めて向上していることが認められる。したがって、サイクル特性の点からは、電解液案内溝の本数は極板1cmあたり1本～5本であることが望ましい。

【0025】(第2実施例)

(実施例1) 電解液案内溝の本数を極板1cmあたり3 *

* 本とし、負極活物質層の厚さ t_2 に対する電解液案内溝の深さ t_1 の割合を $1/2$ とし、電解液案内溝の幅 t_2 を0.07mmとした他は、前記発明の実施の態様と同様の電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下本発明電池B1と称する。

【0026】(実施例2～5) 電解液案内溝の幅 t_2 を、各0.1mm、0.5mm、1mm、1.3mmとする他は、上記実施例1と同様の電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下各々本発明電池B2～B5と称する。

【0027】(比較例) 比較例としては、前記第1実施例の比較例に示す比較電池Xを用いた。

【0028】(実験1) 上記本発明電池B1～B5において、比較電池Xの初期容量に対する容量比、及び、比較電池Xの芯体と負極活物質層との密着度に対する密着度比を調べたので、それらの結果を下記表2に示す。尚、表2においては比較電池Xの初期容量を100とし、また比較電池Xの芯体と負極活物質層との密着度を100として表している。

【0029】

【表2】

電池の 種類	電解液案内溝			容量比	密着度比
	本数 (本/cm)	深さ比 (t_1/t_2)	幅 t_2 (mm)		
B 1	3	1/2	0.07	100	100
B 2	"	"	0.1	102	102
B 3	"	"	0.5	105	108
B 4	"	"	1	101	116
B 5	"	"	1.3	98	119

【0030】上記表2から明らかなように、本発明電池B1～B5では比較電池Xと比べて、容量比及び密着度比が同等かそれ以上であることが認められ（但し、本発明電池B5では容量比が若干比較電池Xより小さくなっている）、特に電解液案内溝の幅 t_2 が0.1～1mmの本発明電池B2～B4では容量比及び密着度比が非常に高くなっていることが認められる。したがって、容量比及び密着度比の点からは、電解液案内溝の幅 t_2 は0.1～1mmであることが望ましい。

【0031】（実験2）上記本発明電池B1～B5及び比較電池Xにおけるサイクル特性を調べたので、その結果を図9に示す。尚、実験条件は、前記第1実施例の実験2と同様の条件である。

【0032】図9から明らかなように、本発明電池B1～B5は比較電池Xに比べてサイクル特性が向上していることが認められ、特に、本発明電池B2～B4はサイクル特性が極めて向上していることが認められる。したがって、サイクル特性の点からは、電解液案内溝の幅 t_2 は0.1～1mmであることが望ましい。

【0033】（第3実施例）

（実施例1）電解液案内溝の本数を極板1cmあたり3 *

* 本とし、負極活物質層の厚さ t_2 に対する電解液案内溝の深さ t_1 の割合を2/3とし、電解液案内溝の幅 t_2 を0.5mmとした他は、前記発明の実施の態様と同様の電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下本発明電池C1と称する。

【0034】（実施例2～5）負極活物質層の厚さ t_2 に対する電解液案内溝の深さ t_1 の割合を、各1/2、1/3、1/8、1/10とする他は、上記実施例1と同様の電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下各々本発明電池C2～C5と称する。

【0035】（比較例）比較例としては、前記第1実施例の比較例に示す比較電池Xを用いた。

【0036】（実験1）上記本発明電池C1～C5において、比較電池Xの初期容量に対する容量比、及び、比較電池Xの芯体と負極活物質層との密着度に対する密着度比を調べたので、それらの結果を下記表3に示す。尚、表3においては比較電池Xの初期容量を100とし、また比較電池Xの芯体と負極活物質層との密着度を100として表している。

【0037】

【表3】

電池の種類	電解液案内溝			容量比	密度比
	本数 (本/cm)	深さ比 (t_1/t_2)	幅 t_2 (mm)		
C 1	3	2 / 3	0.5	97	101
C 2	"	1 / 2	"	101	105
C 3	"	1 / 3	"	104	110
C 4	"	1 / 8	"	102	108
C 5	"	1 / 10	"	100	100

【0038】上記表3から明らかなように、本発明電池C1～C5では比較電池Xと比べて、容量比及び密着度比が同等かそれ以上であることが認められ（但し、本発明電池C1では容量比が若干比較電池Xより小さくなっている）、特に負極活物質層の厚さ t_2 に対する電解液案内溝の深さ t_1 の割合が $1/8 \sim 1/2$ の本発明電池C2～C4では容量比及び密着度比が非常に高くなっていることが認められる。したがって、容量比及び密着度比の点からは、負極活物質層の厚さ t_2 に対する電解液案内溝の深さ t_1 の割合は $1/8 \sim 1/2$ であることが望ましい。

【0039】（実験2）上記本発明電池C1～C5及び比較電池Xにおけるサイクル特性を調べたので、その結果を図10に示す。尚、実験条件は、前記第1実施例の実験2と同様の条件である。

【0040】図10から明らかなように、本発明電池C1～C5は比較電池Xに比べてサイクル特性が向上していることが認められ、特に、本発明電池C2～C4はサイクル特性が極めて向上していることが認められる。したがって、サイクル特性の点からは、負極活物質層の厚さ t_2 に対する電解液案内溝の深さ t_1 の割合は $1/8 \sim 1/2$ であることが望ましい。

【0041】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、負極の電解液浸透方向における中央部分にも電解液案内溝

*を介して電解液が含浸されることになるので、電池容量が増大すると共にサイクル特性の向上を図ることができるという優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

20 【図1】本発明のリチウムイオン電池を模式的に示す断面図である。

【図2】巻回前の負極の正面図である。

【図3】図2のA部を拡大した拡大正面図である。

【図4】図3のB-B線矢視断面図である。

【図5】巻回前の負極の変形例を示す正面図である。

【図6】比較例における巻回前の負極の正面図である。

【図7】比較例における巻回前の負極の断面図である。

【図8】本発明電池A1～A5及び比較電池Xにおけるサイクル特性を示すグラフである。

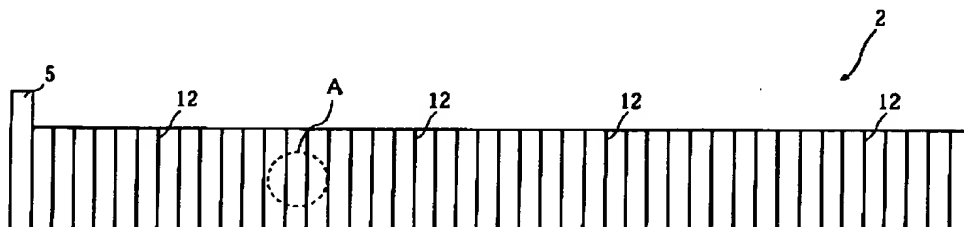
30 【図9】本発明電池B1～B5及び比較電池Xにおけるサイクル特性を示すグラフである。

【図10】本発明電池C1～C5及び比較電池Xにおけるサイクル特性を示すグラフである。

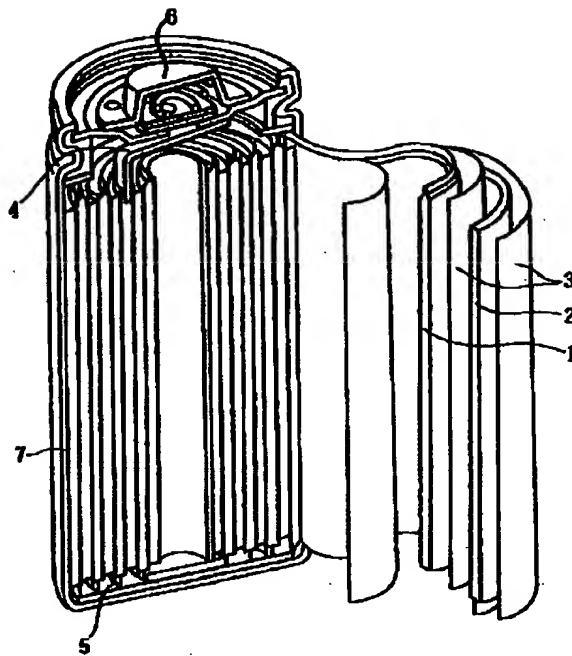
【符号の説明】

- 1：正極
- 2：負極
- 3：セパレータ
- 10：芯体
- 11：負極活物質層
- 12：電解液案内溝

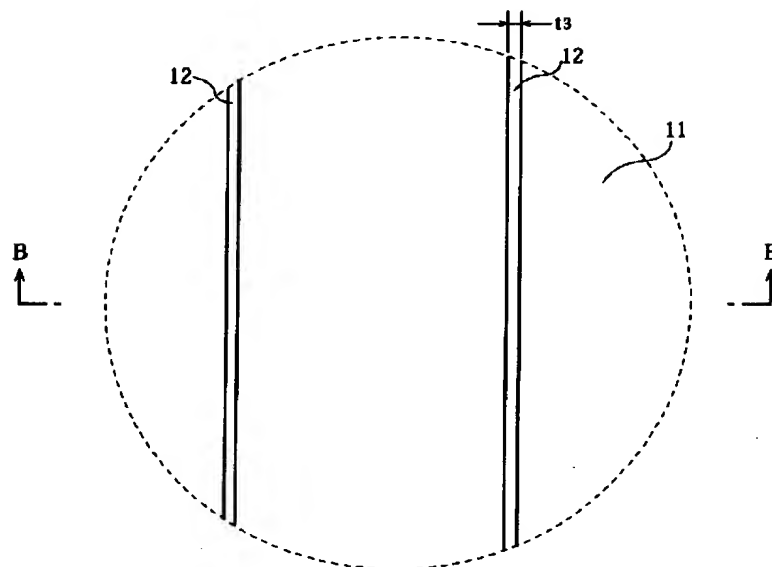
【図2】



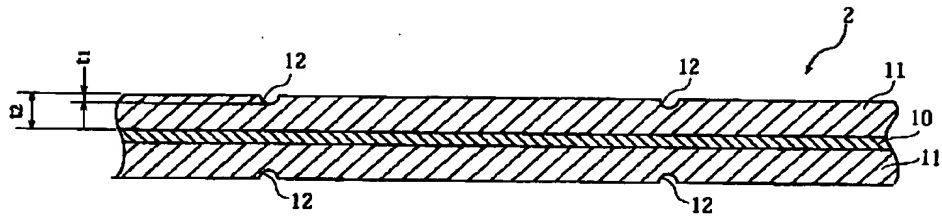
【図1】



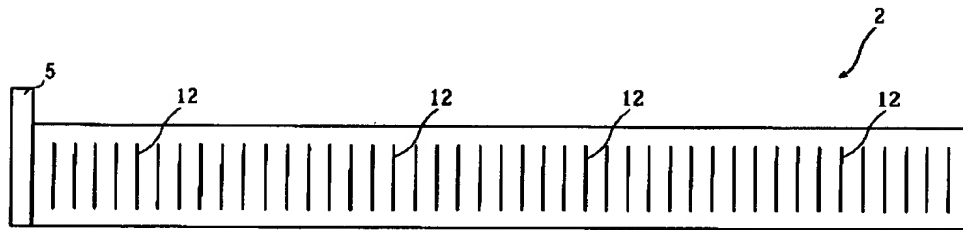
【図3】



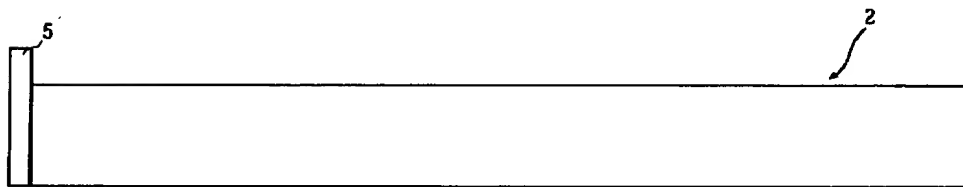
【図4】



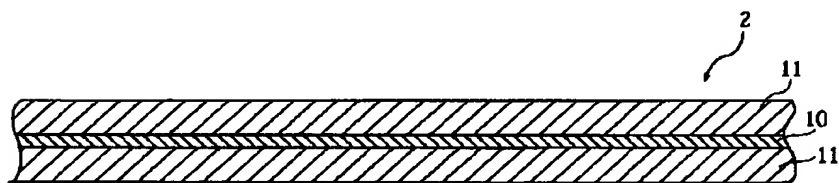
【図5】



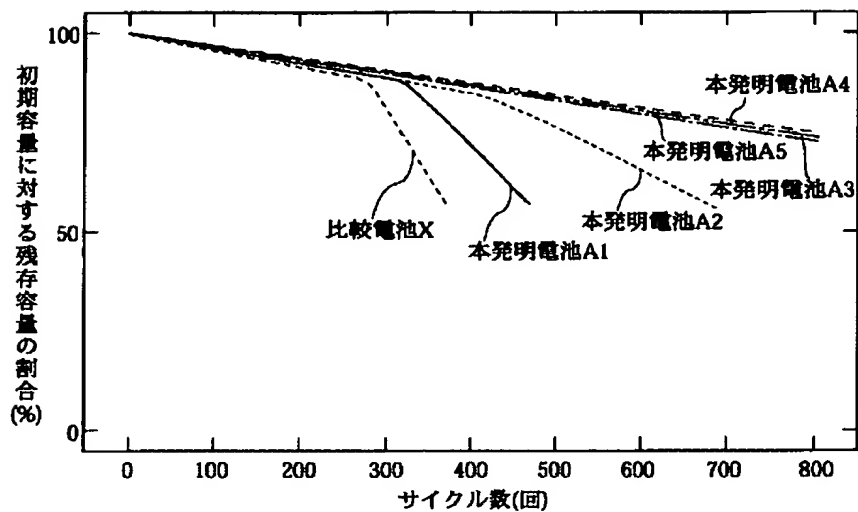
【図6】



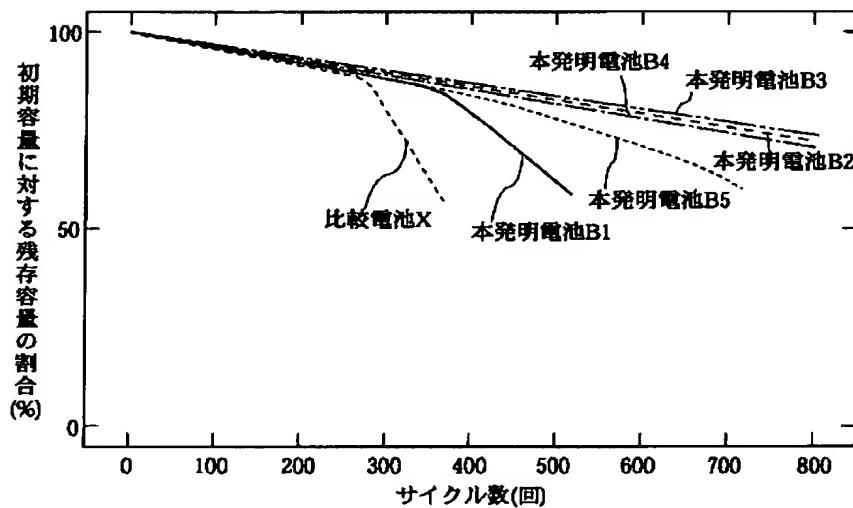
【図7】



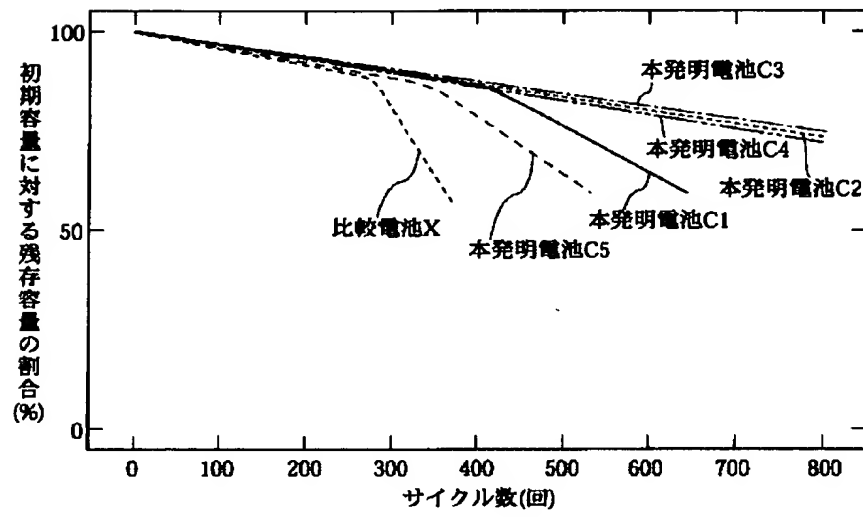
【図8】



【図9】



【図10】



(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09298057 A**

(43) Date of publication of application: **18.11.97**

(51) Int. Cl

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/58

H01M 10/40

(21) Application number: **08109097**

(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(22) Date of filing: **30.04.96**

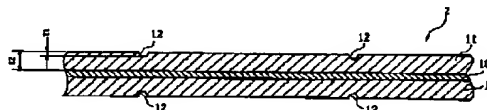
(72) Inventor: **MORIWAKI KAZUO**
ITO KEIICHI

(54) **LITHIUM ION BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the capacity of a battery and improve the cycle characteristic by sufficiently impregnating an electrolyte to the center part in the electrolyte permeating direction of a negative electrode.

SOLUTION: Negative electrode active material layers 11 formed of graphite are formed on both surfaces of a core body 10 formed of copper foil, and electrolyte guide grooves 12 are formed on the outer surfaces of the negative electrode active material layers 11 at an interval such that 1-5 grooves are formed per cm. A depth of the electrolyte guide groove 12 is set to 1/8-1/2 of the thickness t2 of the negative electrode active material layer 11, and a width of the electrolyte groove to 0.1mm-1.0mm. Such a negative electrode 2 is manufactured by applying a slurry negative electrode active material on both surfaces of the core body 10 followed by drying to manufacture the negative electrode active material layers, and compressing the negative electrode active material layers on a roller having projections formed on the surface.



COPYRIGHT: (C)1997,JPO